

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-141065
 (43)Date of publication of application : 17.05.2002

(51)Int.Cl.

H01M 4/60
H01M 4/62
H01M 10/40

(21)Application number : 2000-335993

(71)Applicant : KOYAMA NOBORU
NIPPON SODA CO LTD

(22)Date of filing : 02.11.2000

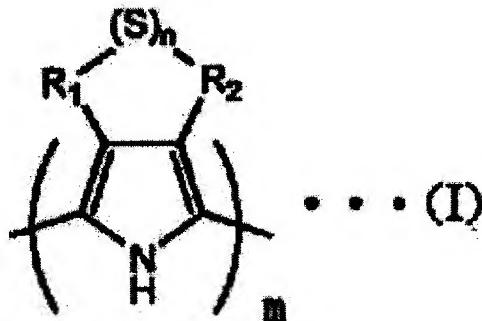
(72)Inventor : KOYAMA NOBORU
KANEKO BUHEI
IIHAMA TERUYUKI

(54) REDOX ACTIVE REVERSIBLE ELECTRODE AND LITHIUM SECONDARY BATTERY USING SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a redox active reversible electrode which has a high energy density, can charge and discharge by a quick oxidation reduction reaction at a room temperature and is stable after repetition of charge and discharge, and a lithium secondary battery using the above electrode.

SOLUTION: The lithium secondary battery is made up by combination of a polypyrrrol derivative expressed in formula (1) as a positive electrode active material with electrolyte including lithium salt. In the formula R₁, R₂ each represent alkylene group of C1 to C4 having direct or branched chains independently n represents an integer of 2 to 6, and m represents an integer of 10 to 10,000.



(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-141065

(P2002-141065A)

(43)公開日 平成14年5月17日(2002.5.17)

(51)Int.Cl.⁷H 01 M
4/60
4/62
10/40

識別記号

F I

H 01 M
4/60
4/62
10/40テマコト^{*}(参考)
5 H 0 2 9
Z 5 H 0 5 0
Z
B

審査請求 未請求 請求項の数17 O L (全 13 頁)

(21)出願番号

特願2000-335993(P2000-335993)

(22)出願日

平成12年11月2日(2000.11.2)

(71)出願人 599037366

小山 昇

東京都武蔵野市吉祥寺東町3丁目10番7号

(71)出願人 000004307

日本曹達株式会社

東京都千代田区大手町2丁目2番1号

(72)発明者 小山 昇

東京都武蔵野市吉祥寺東町3丁目10番7号

(72)発明者 金子 武平

東京都千代田区大手町2丁目2番1号 日本曹達株式会社内

(74)代理人 100096482

弁理士 東海 裕作 (外1名)

最終頁に続く

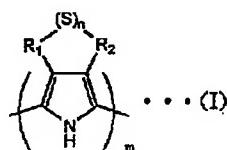
(54)【発明の名称】 レドックス活性可逆電極およびそれを用いたリチウム二次電池

(57)【要約】

【課題】本発明は、高いエネルギー密度を有し、室温で速やかに酸化還元反応を起こして充放電を行うことが可能であり、繰り返し充放電を行っても安定であるレドックス活性可逆電極及びそれを用いたリチウム二次電池を提供すること。

【解決手段】式(I)

【化1】



(式中、R₁、R₂はそれぞれ独立に、直鎖または分枝鎖を有するC1～C4のアルキレン基を表し、nは2～6のいずれかの整数を表し、mは、10～10000のいずれかの整数を表す。)で表されるポリピロール誘導体を正極の活性物質とリチウム塩を含む電解質とを組み合わせて二次電池を構築した。

【請求項1】重合体を2～12重量%含有する請求項10に記載のリチウム二次電池。

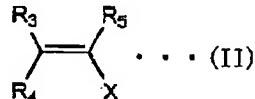
【請求項12】リチウム塩が、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{NLi}$ 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{CLi}$ 、 LiBF_4 、 LiPF_6 、 LiClO_4 、 LiAsF_6 からなる群から選ばれる少なくとも1種以上の塩である請求項4～11のいずれかに記載のリチウム二次電池。

【請求項13】電解質が固体である請求項4～12のいずれかに記載のリチウム二次電池。

【請求項14】電解質がゲルである請求項4～13のいずれかに記載のリチウム二次電池。

【請求項15】固体電解質に用いられる高分子が、式(II)

【化3】



(式中、 R_3 、 R_4 、 R_5 はそれぞれ独立に、水素原子、フッ素原子、クロル原子またはC1～C4アルキル基を表し、Xは、水素原子、ニトリル基、ヒドロキシカルボニル基、C1～C4アルコキシカルボニル基、またはトリフルオロメチル基を表す。)で表される化合物およびエポキシ化合物からなる群から選ばれる少なくとも1種以上の単量体から製造される重合体である請求項4～14のいずれかに記載のリチウム二次電池。

【請求項16】電解質溶媒が、C1～C5アルキルカーボネート、C2～C5アルキレンカーボネート、C1～C4アルケングリコールC1～C4アルキルエーテル、ポリC1～C4アルケングリコールC1～C4アルキルエーテル、C4～C6ラクトン、及びC3～C6鎖状または環状アミド、C2～C5ニトリルからなる群から選ばれる少なくとも1種以上である請求項4～15のいずれかに記載のリチウム二次電池。

【請求項17】リチウム塩を含む電解質が、正極を構成する組成物として含められている請求項4～16のいずれかに記載のリチウム二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、リチウム二次電池に使用される活物質及びそれを用いたリチウム二次電池に関する。

【0002】

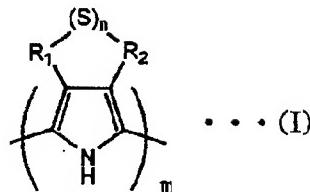
【従来の技術】リチウム二次電池の正極材料として、実用化されているものとしてコバルト酸リチウムや、実用化一步手前のマンガン酸リチウム等が知られている。しかし、これらの材料が有する実用容量は、100～150Ah/kg程度であり、負極材料である炭素材料等の

50 実用量(370～800Ah/kg)に対して1/3以

【特許請求の範囲】

【請求項1】式(I)

【化1】



…(I)

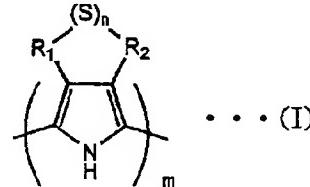
(式中、 R_1 、 R_2 はそれぞれ独立に、直鎖または分枝鎖を有するC1～C4のアルキレン基を表し、nは2～6のいずれかの整数を表し、mは、10～10000のいずれかの整数を表す。)で表されるポリピロール誘導体からなるレドックス活性可逆電極。

【請求項2】電極が、膜厚1～500μmの薄膜である請求項1に記載のレドックス活性可逆電極。

【請求項3】導電性高分子を正極活物質とする二次電池において、充放電過程において導電性高分子の繰り返し単位1ユニットに対して1.5以上の電子を取り取ることができる導電性高分子を用いたレドックス活性可逆電極。

【請求項4】式(I)

【化2】



…(I)

(式中、 R_1 、 R_2 、n、およびmは前記と同じ意味を表す。)で表されるポリピロール誘導体からなる正極、およびリチウム塩を含む電解質を有するリチウム二次電池。

【請求項5】正極が、膜厚が1～500μmの薄膜である請求項4に記載のリチウム二次電池。

【請求項6】正極に式(I)で表されるポリピロール誘導体以外の電子導電性粉末を含有する請求項4又は5に記載のリチウム二次電池。

【請求項7】電子導電性粉末を2～12重量%含有する請求項6に記載のリチウム二次電池。

【請求項8】電子導電性粉末の粒径が10nm～20μmである請求項6または7に記載のリチウム二次電池。

【請求項9】電子導電性粉末が、アセチレンブラックおよびケッテンブラックからなる群から選ばれる少なくとも1種以上である請求項6～8のいずれかに記載のリチウム二次電池。

【請求項10】正極に、ポリ弗化ビニリデンおよびスチレン-ブタジエンゴムからなる群から選ばれる少なくとも1種の重合体を含有する請求項4～6のいずれかに記載のリチウム二次電池。

下であるという問題があった。従って、これらの正極材料を用いても大幅な容量の向上を期待できないため、高性能な電池システムを構築するためには新たな正極材料の開発が望まれている。

【0003】また、従来有機化合物を正極材料として用いる試みがなされてきた。たとえば、π共役系導電性高分子であるポリピロール、ポリアニリンを例示することができます。これらは、高い電子導電性を示すとともに、酸化還元が可能であることから電荷貯蔵能力を有しており、二次電池の電極として使用できることが期待されている。しかも柔軟性、薄膜等への成形が容易な点、使用後も焼却、化学処理により簡単に処理が可能であるため環境への影響が少ない点、安価である点、また置換基の導入等により分子レベルでの設計が可能である点等か

ら、レドックス活性電極への応用開発研究がなされ、リチウム二次電池の正極としてポリアニリン電極が実用化されている。

【0004】しかし、ポリアニリンでは、単位体積あたりのエネルギー密度が低く、陰イオンをドープ、脱ドープするために多量の電解液を必要とするため、反応系全体として高いエネルギー密度が得られないという問題があった。ポリピロールも正極活物質として注目されたが、その理論容量が90 A h / kg程度と低く、かつ多量の電解液を必要とする問題があった。

【0005】また、一般に硫黄化合物は、レドックス活性において高いエネルギー密度を有するため、優れたエネルギー貯蔵能力を有することが知られている。例えば、Li₂Sは、2電子酸化が可能であり、硫黄は酸化数0価と-2価の間を可逆的に電子のやり取りをすることができる。この反応を二次電池における充放電に利用することができれば、その理論容量値が1675 A h / kgになるため高エネルギー密度の二次電池が可能となる。しかし、硫黄は通常S原子1つの形で(S₁)で存在することはなく、何個かが結合したS₂からS_nのオリゴマーで存在することから単位重量当たりの容量値が減少する。さらに室温では電子移動反応が遅く、そのままでは正極材料として用いることはできなかった。

【0006】一方、チオール基も硫黄と同様電気化学的特性、すなわちレドックス活性を示すことが知られている。すなわち、硫黄原子上で1個の電子をやり取りすることができる。すなわち、電子を1つ受け取ることで、チオール基として安定化し、電子を1つ放出することで、分子内または分子間でスルフィドを形成する反応を繰り返し行うことができる。

【0007】例えば、2, 5-ジメルカブト-1, 3, 4-チアジアゾール(以下DMcTと略す)を正極材料として用いた場合、1分子あたり2個電荷を貯えることができるので、理論量362 A h / kgの蓄積容量が期待できることになる。しかし、DMcT等を単量体とするジスルフィド化合物の酸化還元反応は室温では遅いため、

ナトリウム-硫黄電池の流れをくむ高温作動型二次電池用正極材料としてのみ、使用されてきた(S. J. Visco, et al., Proc. Symp. of Rechargeable Lithium Batteries, 90-5, P220(1990))。

【0008】したがって、DMcTのような有機硫黄化合物を正極活物質として用いるには、チオレート基とスルフィド結合との間の電子移動反応を、常温において高速でスムーズに引き起こさなければならない。さらに、有機硫黄化合物は絶縁体であるため電極材料として用いるには、導電性物質と組み合わせることが必要である。これらの問題は、小山らによりDMcTとポリアニリンを混合して複合材料化することで解決された(米国特許5, 324, 5995, 特開平6-231752号公報)。

【0009】例えば、小山ら(Nature, 373, 598(1995))は、ポリアニリンと2, 5-ジメルカブト-1, 3, 4-チアジアゾールからなる複合体をリチウム二次電池の正極材料として用い、酸化還元反応がポリアニリンにより促進され、0.2 Cのレートで室温において800 Wh / kg以上のエネルギー密度が得られることを報告している。この正極材料にポリピロール誘導体を加え、1 Cレベルの速いレートで充電することができるようになることを報告している。また、この複合電極を銅集積体と組み合わせることにより、炭素電極と組み合せた場合と比較して、より安定な放電電圧が得られ、例えば1 Cレート(1時間での充放電)の高速充電と放電が可能となり、さらに繰り返し充放電における安定性が優れていることも報告している。これらの効果は、銅の一部が溶け出して有機硫黄化合物と錯体を形成し、この錯体がより速い電子移動反応を引き起こすものと推測している。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】しかし、上記特性は200回以上の繰り返し充放電において維持されるものの、実用化的性能を得るためにには、以下のいくつかの問題点の解決が必要であった。(1) 還元状態にあるDMcTが電解層に徐々に溶解して減少するという問題があった。また、(2) 0.3~3 Cレートの充放電特性において、充電容量に比して、初期段階での放電容量が小さいという問題があった。また、(3) 集電体として、10~30 μmの厚さの銅薄板を用いた場合、長期間の使用により銅と硫黄化合物との錯体層の形成が徐々に進行し、集電体に穴ができるという問題があった。さらに、(4) 正極の充放電特性が複合材料の作製プロセスに影響を受けやすいという問題があった。本発明は、高いエネルギー密度を有し、室温で速やかに酸化還元反応を起こして充放電を行うことが可能であり、繰り返し充放電を行っても安定であるレドックス活性可逆電極及びそれを用いたリチウム二次電池を提供すること目的とする。

【0011】

【課題を解決するための手段】本研究者らは、上記課題を解決すべく鋭意検討した結果、上記の(1)については、有機硫黄化合物がリチウム二次電池に用いられる電解液に不溶解性であること、すなわちレドックス活性硫黄官能基が高分子鎖の一部と直接結合していることにより解決できることを見出し、(2)については、銅集電体表面での錯体形成に充電電流の一部が使用されたため、初期放電容量が低下することがわかっているので、硫黄含有官能基に対し反応不活性な集電体、すなわち黒鉛などの炭素材料、金、白金、アルミニウム合金などの金属薄板(この場合、硫黄化合物と金属との単分子層レベルでの化学的相互作用は無視する)などを集電体に用いても電子移動反応がスムーズに起こる活物質を新規合成することにより解決できることを見出した。

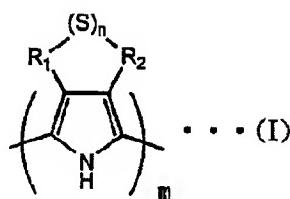
【0012】さらに(3)については、上記(2)の解決手段で発明された新規化合物を用い、集電体として反応不活性な集電体すなわち、アルミニウム薄膜の表面にニッケル、白金、金、及び炭素薄膜を形成した複合材料、及びアルミニウム薄膜の表面に一部反応活性な銅及び銀薄膜を形成した複合材料を用いることにより解決できることを見出し、(4)については、導電性ポリマーの側鎖にチオールまたはスルフィド結合を導入することにより上記課題を解決できることを見出した。以上の知見を元に本発明を完成するに至った。

【0013】特に、チオール基含有導電性高分子として、これまでポリアニリン誘導体(特許第2583917号、S. Kunimura, N. Oyama, *Macromolecules*, 21, 894(1988))やピロール誘導体(英国特許GB2288799号)の電気化学的挙動が紹介されているが、電池用材料としての特性は知られておらず、これらの材料さらには新規誘導体の電極材料としての活物質の特性を詳しく検討し、かつリチウム二次電池を試作して充放電特性を調べることとした。

【0014】すなわち、本発明は

(1)式(I)

【化4】

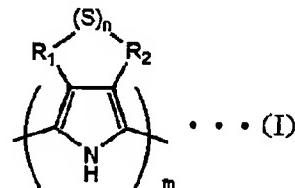


(式中、R₁、R₂はそれぞれ独立に、直鎖または分枝鎖を有するC1～C4のアルキレン基を表し、nは2～6のいずれかの整数を表し、mは、10～10000のいずれかの整数を表す。)で表されるポリピロール誘導体からなるレドックス活性可逆電極、(2)電極が、膜厚1～500μmの薄膜である請求項1に記載のレドックス活性可逆電極、(3)導電性高分子を正極活物質とす

る二次電池において、充放電過程において導電性高分子繰り返し単位1ユニットに対して1.5以上の電子を取り取りすることができる導電性高分子を用いたレドックス活性可逆電極、に関する。

【0015】さらに、(4)式(I)

【化5】



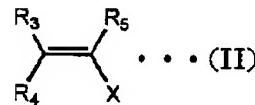
(式中、R₁、R₂、n、およびmは前記と同じ意味を表す。)で表されるポリピロール誘導体からなる正極、およびリチウム塩を含む電解質を有するリチウム二次電池、(5)正極が、膜厚が1～500μmの薄膜である(4)に記載のリチウム二次電池、(6)正極に式

(I)で表されるポリピロール誘導体以外の電子導電性粉末を含有する(4)又は(5)に記載のリチウム二次電池、(7)電子導電性粉末を2～12重量%含有する(6)に記載のリチウム二次電池、(8)電子導電性粉末の粒径が10nm～20μmである(6)または(7)に記載のリチウム二次電池、(9)電子導電性粉末が、アセチレンブラックおよびケッテンブラックからなる群から選ばれる少なくとも1種以上である(6)～(8)のいずれかに記載のリチウム二次電池、(1)

0)正極に、ポリブリヂングムおよびスチレンーブラジエンゴムからなる群から選ばれる少なくとも1種の重合体を含有する(4)～(6)のいずれかに記載のリチウム二次電池、(11)重合体を2～12重量%含有する(10)に記載のリチウム二次電池、(12)リチウム塩が、CF₃SO₃Li、C₄F₉SO₃Li、(CF₃SO₂)₂NLi、(CF₃SO₂)₂CLi、LiBF₄、LiPF₆、LiClO₄、LiAsF₆からなる群から選ばれる少なくとも1種以上の塩である(4)～(11)のいずれかに記載のリチウム二次電池。(13)電解質が固体である(4)～(12)のいずれかに記載のリチウム二次電池、(14)電解質がゲルである(4)～(13)のいずれかに記載のリチウム二次電池、(1)

5)固体電解質に用いられる高分子が、式(II)

【化6】



(式中、R₃、R₄、R₅はそれぞれ独立に、水素原子、フッ素原子、クロル原子またはC1～C4アルキル基を表し、Xは、水素原子、ニトリル基、ヒドロキシカルボニル基、C1～C4アルコキシカルボニル基、またはトリフルオロメチル基を表す。)で表される化合物および

7

エポキシ化合物からなる群から選ばれる少なくとも1種以上の単量体から製造される重合体である(4)～(14)のいずれかに記載のリチウム二次電池、(16)電解質溶媒が、C1～C5アルキルカーボネート、C2～C5アルキレンカーボネート、C1～C4アルキレングリコールC1～C4アルキルエーテル、ポリC1～C4アルキレングリコールC1～C4アルキルエーテル、C4～C6ラクトン、及びC3～C6鎖状または環状アミド、C2～C5ニトリルからなる群から選ばれる少なくとも1種以上である(4)～(15)のいずれかに記載のリチウム二次電池、(17)リチウム塩を含む電解質が、正極を構成する組成物として含まれられている(4)～(16)のいずれかに記載のリチウム二次電池、に関する。

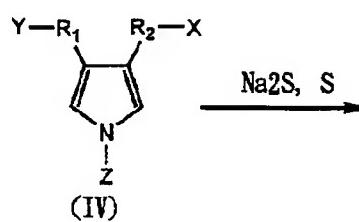
【0016】

【発明の実施の形態】本発明は、レドックス活性可逆電極において式(I)で表されるポリピロール誘導体を活物質とすることを特徴とする。式(I)中、R₁、R₂はそれぞれ独立に、直鎖または分枝鎖を有するC1～C4のアルキレン基を表し、具体的には、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、メチルメチレン基、エチルメチレン基、1,1-ジメチルメチレン基、n-プロピルメチレン基、イソプロピルメチレン基、1-メチルエチレン基、2-メチルエチレン基、1,1-ジメチルエチレン基、1,2-ジメチルエチレン基、1-メチルプロピレン基、2-メチルプロピレン基、3-メチルプロピレン基(但し、ピロール環に結合している炭素を1とする。)等を例示することができる。nは2～6のいずれかの整数を表す。mは10～10,000のいずれかの整数を表す。

【0017】式(I)で表されるポリピロール誘導体は、あらかじめアニオンあるいはカチオンがドーピングしている状態のものを用いることもでき、これらの状態のポリピロールは、例えば電解重合法において、印加電圧を調整することによって容易に得ることができる。式(I)で表されるポリピロール誘導体は、式(III)

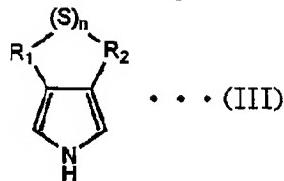
【0018】

【化7】



*

8



【0019】(式中、R₁、R₂、およびnは前記と同じ意味を表す。)で表されるピロール誘導体を、電解重合、または、酸化的縮合重合等を行うことにより製造することができるが、中でも電解重合法を好ましく例示することができる。

【0020】電解重合に用いる溶媒としては、特に制限されないが、具体的には、アセトニトリル、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキサイド、ホルムアミド、ジメトキシエタン、ニトロメタン、プロピレンカーボネート等を例示することができ、これらは単独で、また2種以上の混合溶媒として使用することができる。

【0021】支持電解質としては、特に制限されないが、具体的には、リチウム、ナトリウム等のアルカリ金属カチオンと、BF₄⁻、AsF₆⁻、PF₆⁻、ClO₄⁻、HSO₄⁻等または、SO₃²⁻基またはSO₂²⁻基を有するポリマーのアニオンとの塩等を例示することができる。

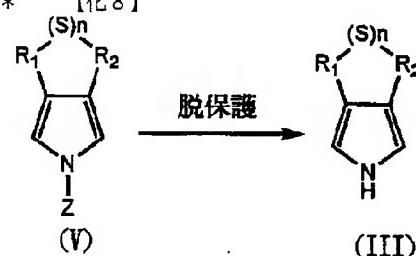
【0022】また、好ましい負極として、具体的には、チタン、ニッケル、白金、鉄等の金属電極、またはITOガラス等を例示することができる。

【0023】重合は、例えば、0.5～20mA/cm²で行うことができ、さらに1～5mA/cm²の電流密度で行うので好ましい。生成したポリマーは、電極基体材料と一体で用いるか、あるいは電極表面からはがし、溶媒等で洗浄することで容易に得ることができる。

【0024】本発明において、式(I)で表されるポリピロール誘導体中、nが3～6の化合物は新規である。式(I)(nが3～6を表す。)の原料となる式(III)で表されるピロール誘導体も新規化合物であり、例えば、下記に示す方法により製造することができる。

【0025】

【化8】



【0026】すなわち、式(IV)で表された化合物をアルカリ金属硫化物および硫黄と反応させ、さらに保護基Zを脱離させることで製造することができる。

【0027】式(IV)で表された化合物中、XおよびY

はそれぞれ独立にハロゲン原子を表し、具体的には、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子を例示することができる。R₁およびR₂は前記と同じ意味を表し、同様の具体例を例示することができる。また、Zは、窒素原子の保護基

であり、具体的には、アルコキシカルボニル基、アリールスルホニル基、アルキルオキシメチル基、トリアルキルシリル基等を例示することができる。

【0028】化合物(IV)から化合物(V)を得る反応に用いる溶媒としては、水、メタノール、エタノール、プロパンノール、エチレングリコール等のC1～C6直鎖または分枝鎖を有するアルコール、テトラヒドロフラン、ジエチルエーテル、ジオキサン、グライム、ジグライム等の鎖状もしくは環状エーテル、ベンゼン、トルエン等の芳香族炭化水素系溶媒、クロロホルム、ジクロロメタンなどの塩素系溶媒、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキサイド等の非プロトン性極性溶媒等を具体的に例示することができ、これらは2種類以上の混合溶媒及び2層系溶媒で行うことができる。

【0029】反応は-10℃から用いる溶媒の沸点で円滑に進行する。用いるアルカリ金属硫化物は、予め調整された水和物、無水物いずれもしようすることができ、さらに、アルカリ金属アルコラートと硫化水素より反応系中で生成させたものをそのまま使用することもできる。アルカリ金属硫化物と硫黄はあらかじめ上記溶媒中に室温から用いる溶媒の沸点の温度範囲で1時間から7.2時間攪拌混合してから式(IV)で表される化合物と反応させるのが好ましい。アルカリ金属硫化物は、式(IV)で表される化合物に対して1～100倍モルの範囲で使用することができ、さらに硫黄は、導入する硫黄の数、即ち、nの値に応じてアルカリ金属硫化物に対して1～100倍モルの範囲で使用することができる。

【0030】N保護基の脱保護は、塩酸、硫酸などの鉱酸類、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、硫化ナトリウム、ナトリウムジスルフィドなどのアルカリ類を用いた加水分解、及び金属アルコラート類を用いた加アルコール分解、水素化リチウムアルミニウム、水素化ホウ素ナトリウムなどを用いた還元反応などの一般的に知られた脱保護反応で行うことができる。また、N保護された化合物(V)を一旦単離することなく、続けて脱保護反応を行うことにより式(III)で表される化合物を得ることもできる。

【0031】式(I)で表されるポリピロール化合物を活物質に用いた正極層は、電池全体を小型化、薄膜化するために、膜厚が1～500μm、好ましくは10～200μm、より好ましくは30～100μmの厚さの薄膜が好ましい。

【0032】式(I)で表されるポリピロール化合物を活物質とする正極層を集電体状に担持して正極として、支持電解質にリチウムイオン等の金属イオンの共存下に電解還元を行った場合、ジスルフィド結合が開裂し、硫黄一金属結合が形成され、これを再び電解酸化するとともとの硫黄一硫黄結合に戻るために、可逆的なレドックス活性を有することになる。従って、リチウム二次電池の電極として好適に使用することができる。

【0033】また、上記正極をリチウム二次電池用の正極として用いた場合において、上記電極は、コバルト酸リチウム、マシガン酸リチウム、ポリアニリン、ジスルフィド結合を有しないポリピロール等の従来の活物質からなる電極に比較して、充放電過程で導電性高分子繰り返し単位1ユニットに対して従来にない多くの電子を取り取りすることが可能となり、その値は1.5以上、好ましくは2.0以上となる。

【0034】また、本発明のリチウム二次電池は、式(I)で表されるポリピロール化合物を活物質とする正極層を有する正極と、リチウム塩を含む電解質からなることを特徴とする。

【0035】一般に、ポリマーリチウム二次電池は、活物質、必要に応じて可塑剤及び非水電解液を保持する機能を有するポリマーを含む非水電解液未含浸の正極層が集電体に担持された構造の正極素材と、活物質、必要に応じて可塑剤および非水電解液を保持する機能を有するポリマーを含む非水電解液未含浸の負極層が集電体に担持された構造の負極素材との間に、非水電解液を保持する機能を有するポリマーおよびリチウム塩を含む電解質層素材又はリチウム塩をポリマーに溶解させた完全固体系である高分子固体電解質層素材を配置し、例えば水分に対してバリア機能を有するフィルム材料からなる外装材で密封することにより得ることができる。このポリマーリチウム二次電池は、非水電解液がポリマーに保持されていることからまた高分子固体電解質を用いることから、実質的にもれやすい液体成分を含まず、かつ正負極及び電解質層が一体化されているため、外装材にフィルム材料のような簡易なものを用いることができる。このため、前記二次電池は、薄形、軽量で、かつ安全性に優れる。

【0036】本発明における正極素材は、例えば、活物質である式(I)で表されるポリピロール、必要に応じて非水電解液を保持する機能を有するポリマーを有機溶媒の存在下で混練することによりペーストを調製し、前記ペーストを集電体に塗布することにより作製されるか、あるいは前記ペーストを成膜して非水電解液未含浸の正極層を形成し、前記正極層を集電体に加熱融着することにより、または活物質、ポリマー、必要に応じて可塑剤等を含有する溶液を用いて集電体上にキャスティングすることにより、作製される。

【0037】前記ポリマーは、非水電解液を保持する機能の他に結着機能を有していることが望ましい。かかるポリマーとしては、例えば、ポリエチレンオキサイド誘導体、ポリプロピレンオキサイド誘導体、ポリテトラフルオロプロピレン、ビニリデンフロライド(VdF)とヘキサフルオロプロピレン(HFP)との共重合体、ポリビニリデンフロライド(PVdF)、弗化ビニリデンヘキサフルオロプロピレン-テトラフルオロエチレンの三元重合体、カルボキシ変性ポリアクリル酸エステ

ル、カルボキシ変性ポリメタクリル酸エステル、カルボキシ変性ースチレン-ブタジエン共重合体、エチレーン-プロピレン-エチリデンノルボーネン三元共重合体、スチレンブタジエンゴム(SBR)等を用いることができる。これらは、1種単独で、または2種以上を混合して用いることができる。中でも、VdF重合体、VdF-HFP共重合体、SBRが好ましい。

【0038】前記ポリマーの配合量は、2～12重量%の範囲にすることが好ましい。配合量を2重量%未満にすると、正極のリチウムイオン伝導度が低下する恐れがある。一方、配合量が12重量%を超えると、ペーストの粘度上昇が生じる恐れがあり、また、正極の活物質含有量が不足して正極容量が低下する恐れがある。

【0039】また、ポリマーに成膜性を付与するため、可塑剤を添加することもできる。可塑剤としては、例えば、ジブチルフタレート(DBP)やジオクチルフタレート(DOP)のようなフタル酸系、トリクロレジルホスフェート(TCP)やトリオクチルホスフェート(TOP)のような磷酸系等を挙げることができ、これらは1種単独で、または2種以上を混合して使用することができる。これらの可塑剤は成膜後ポリマーを溶媒で洗浄、含浸等することにより除去されることから、特に、溶媒抽出で除去されやすく、かつ発電要素への非水電解液の含浸が容易であるフタル酸系が好ましい。

【0040】また、電極の導電性を向上させるため電子導電性粉末を添加することもできる。このような電子導電性粉末としては、例えば、人造黒鉛、カーボンブラック(例えば、アセチレンブラック、ファーネスブラック、ケッテンブラックなど)、ニッケル粉末等を挙げることができ、これらは1種単独で、または2種以上を混合して用いることができる。中でも、アセチレンブラック、ケッテンブラックが好ましい。

【0041】前記電子導電性粉末の配合量は、2～12重量%範囲にすることが好ましい。配合量を2重量%未満にすると、電子伝導度が低下するおそれがあり、12重量%以上では正極の活物質含有量が不足して正極容量が低下する恐れがある。

【0042】また、前記電子導電性粉末の粒径は、10nm～20μmの範囲が好ましい。10nm以下では、電子伝導度が低下し、20μm以上では成膜の強度が低下する。

【0043】前記有機溶媒としては、前記ポリマーの溶解度が高いものが好ましい。具体的には、アセトン、メチルエチルケトンなどのケトン類、N-メチルピロリドンなどのアミド類等を挙げることができる。特に、沸点や乾燥温度の点からアセトン、N-メチルピロリドンが好ましい。

【0044】前記ペーストを集電体の両面に塗布し、乾燥させ、加熱ローラプレスなどで加熱加圧を施すことにより前記正極素材を得ることができる。また、調製され

たペーストを成膜用シートに塗布し、乾燥させることにより非水電解液未含浸の正極層を得た後、この正極層を集電体に加熱融着させることにより前記正極素材を作製することができる。また、ペースト成分を溶解した溶液を用いて集電体上にキャスティングすることでも作成することができる。

【0045】前記集電体は、より多くの活物質を担持するため、また強固に担持させるため多孔質のもの、また微細孔を有するものを用いるのが好ましい。材質としては、カーボン板、導電性ゴム、あるいは金属板、あるいは箔などであり、電解液に腐食されないものを適宜選ぶことができる。具体的には、アルミニウムまたはアルミニウム合金、ニッケルまたはニッケル合金からなるメッキ、エキスピンドメタル、パンチドメタル等を用いることができる。前記多孔質集電体は、正極層との密着性を向上させるため、予めアンカー処理が施されているものも使用することができる。集電体の厚さは特に制限されず、集電体として使用可能な厚さであればよく、通常5～100μm、好ましくは10～50μmである。

【0046】電解質層素材は、リチウム塩を含む非水電解液を保持する機能を有するポリマー又はリチウム塩を溶解させたポリマーからなり、必要に応じて補強材及び可塑剤を含ませることができる。

【0047】前記ポリマーは、非水電解液を保持する機能の他に結着機能を有していることが望ましい。かかるポリマーとしては、式(II)で表される化合物およびエポキシ化合物からなる群から選ばれる少なくとも1種以上の単量体から製造される重合体が好ましく、これらは1種単独で、または2種以上を混合して用いることができる。

【0048】式(II)で表される化合物中、R₃、R₄、R₅はそれぞれ独立に、水素原子、フッ素原子、クロル原子またはC1～C4アルキル基を表し、Xは、水素原子、ニトリル基、ヒドロキシカルボニル基、C1～C4アルコキシカルボニル基、またはトリフルオロメチル基を表す。C1～C4アルキル基の具体的な例としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、s-ブチル基、t-ブチル基等を示すことができる。C1～C4のアルコキシカルボニル基の具体的な例として、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、n-プロポキシカルボニル基、イソプロポキシカルボニル基、n-ブロトキシカルボニル基、s-ブロトキシカルボニル基、t-ブロトキシカルボニル基等を示すことができる。

【0049】式(II)で表される化合物として、エチレン、プロピレン、ブチルビニリデン、テトラフルオロエチレン、トリフルオロクロルエチレン、ヘキサフルオロブロピレン、アクリル酸、アクリロニトリル、アクリル酸メチル、エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド等を例示することができる。

【0050】これらの単量体を用いた重合体として、ポリ弗化ビニリデン、ポリアクリロニトリルおよびその架橋縮合物、弗化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体、ポリプロピレンオキサイド、アクリル酸エステル三元共重合体等を例示することができる。

【0051】また、必要に応じて可塑剤を添加することができ、可塑剤として具体的には正極素材で例示したものと同様なものを例示することができる。さらに補強材としては、例えば、シリカ、アルミナ等の粉末を用いることができる。かかる粉末は纖維形状のものを包含することができる。

【0052】電解質塩としては、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{NLi}$ 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{CLi}$ 、 LiBF_4 、 LiPF_6 、 LiClO_4 、 LiAsF_6 からなる群から選ばれる少なくとも1種以上の塩を用いるのが好ましいが、これらの塩以外にも、 LiCF_3CO_3 、 LiSbF_6 、 $\text{LiB}_10\text{Cl}_{10}$ 、 LiAlCl_4 、 LiCl 、 LiBr 、 LiI 、低級脂肪酸リチウム、クロロボランリチウム、四フェニルホウ酸リチウム等を例示することができる。

【0053】電解質塩と上記ポリマーの混合比は、ポリマーに対して0.1～50重量%が好ましく、1～30重量が特に好ましい。電解質塩が50重量%以上の比率で存在すると、イオン移動度が大きく阻害され、逆に0.1重量%以下の比率では、イオンの絶対量が不足となってイオン伝導度が低くなる。

【0054】電解質は、上記リチウム塩を溶解した上記重合体の固体として用いることもできるが、電解液を含浸させたゲルとして用いることもできる。ゲルは、上記重合体を薄膜に成膜した後、リチウム塩を溶解した電解液に含浸させる方法、上記単量体、リチウム塩、電解液を調整し単量体を重合させてゲルを得る方法等、いずれの方法でも調整することができる。

【0055】電解液として用いる溶媒としては、例えば、C1～C5アルキルカーボネート、C2～C5アルキレンカーボネート、C1～C4アルキレングリコールC1～C4アルキルエーテル、ポリC1～C4アルキレングリコールC1～C4アルキルエーテル、C4～C6ラクトン、及びC3～C6鎖状または環状アミド、C2～C5ニトリルからなる群から選ばれる少なくとも1種または2種以上の混合溶媒を好ましく例示することができる。

【0056】具体的には、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、γ-ブチロラクトン、1,2-ジメトキシエタン、グライム、ジグライム、ホルムアミド、ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン、アセトニトリル、プロピオニトリル等を例示することができ、これ以外にも、例えば、ビニレンカーボネート、2-メチルテ

トラヒドロフラン、テトラヒドロフラン、ジメチルスルホキシド、1,3-ジオキソラン、ニトロメタン、ギ酸メチル、酢酸メチル、プロピオン酸メチル、リン酸トリエチル、ジエチルエーテル、トリメトキシメタン、1,3-プロパンサルトン、スルホラン、3-メチル-2-オキソゾリジン等を例示することができる。

【0057】負極素材は、活物質、非水電解液を保持する機能を有するポリマーを含む非水電解液未含浸の負極層が平坦な集電体、あるいは多孔質集電体に担持された構造を有する。活物質としては、リチウムイオンを吸蔵・放出する炭素質材料を挙げることができる。かかる炭素質材料としては、例えば、有機高分子化合物（例えば、フェノール樹脂、ポリアクリロニトリル、セルロース等）を焼成することにより得られるもの、コークスや、メソフェーズピッチを焼成することにより得られるもの、人造グラファイト、天然グラファイト、無定形炭素、纖維状炭素、粉末状炭素、石油ピッチ系炭素、石炭コークス系炭素等に代表される炭素質材料を挙げることができ、これらは1種単独でまたは2種以上を混合して用いることができる。中でも、アルゴンガスや窒素ガスのような不活性ガス雰囲気において、500℃～3000℃の温度で、常圧または減圧下にて前記メソフェーズピッチを焼成して得られる炭素質材料を用いるのが好ましい。

【0058】また、これらの炭素質材料は、直径あるいは纖維系が0.01～10μm、纖維長が数μm～数mmまでの粒子あるいは纖維が好ましい。

【0059】ポリマーは、非水電解液を保持する機能の他に結着機能を有していることが望ましい。かかるポリマーとして具体的には、ポリ弗化ビニリデン、カルボキシ変性ポリアクリル酸エステル、カルボキシ変性ポリメタクリル酸エステル、カルボキシ変性アクリル酸エステル-スチレン-ブタジエン共重合体、エチレン-プロピレン-エチリデンノルボーネン三元共重合体、弗化ビニリデン-テトラフルオロエチレンの二元共重合体、カルボキシメチルセルロース等を例示することができ、これらは1種単独で、または2種以上混合して使用することができる。

【0060】成膜性を向上させるために、必要に応じて可塑剤を添加することができ、具体的には前述した正極素材で例示したものと同様なものを用いることができる。

【0061】集電体には、導電率およびイオン化傾向の観点より、純銅系材料、例えばタフピッチャード等を用いて得られる銅箔（厚さ数μm～数十μm程度）が一般的に持ちられる。また、正極と同様、平坦なもの、多孔質のものまた微細孔を有するものも好ましく、具体的には、銅または銅合金からなるメッキ、エキスパンドメタル、パンチドメタル等を例示することができる。

【0062】また、正極素材または負極素材を形成する

組成物として電解質との界面抵抗を少なくするために、リチウム塩を含む電解質組成物が、両極素材の一部の組成を構成することが好ましい。その比率は、特に制限されないが、2～12重量%の範囲が好ましい。2重量%未満では、界面抵抗を少なくする効果がなく、12重量%以上では、活物質の量が減り容量が減る。

【0063】以上述べた電池要素を有する本発明のリチウム二次電池の用途は、特に制限されないが、例えば、ノートパソコン、ペン入力パソコン、ポケットパソコン、ノート型ワープロ、ポケットワープロ、電子ブックプレーヤー、携帯電話、コードレスフォン機、ペーパーハンディターミナル、携帯コピー、電子手帳、電卓、液晶テレビ、電気シェーバー、電動工具、電子翻訳機、自動車電話、トランシーバ、音声入力器、メモリーカード、バックアップ電源、テープレコーダ、ラジオ、ヘッドホンステレオ、携帯プリンタ、ハンディクリーナ、ポータブルCD、ビデオムービー、ナビゲーションシステム等の機器用の電源や、冷蔵庫、エアコン、テレビ、ステ*

第1表 実施例で使用された硫黄含有ピロール誘導体

	化合物の構造	略記号
実施例 1		MPY-3
実施例 2		MPY-7
比較例 1		MPY-1
比較例 2		MPY-3H
比較例 3		PY

【0067】実施例1

第1表のMPY-3で表される有機硫黄化合物を用いてサイクリックボルタンメトリー(CV)を行った。電解液には、溶媒としてプロピレンカーボネート(PC)、電解質として過塩素酸リチウムを用いて、0.1Mの過塩素酸リチウムを含有するPC溶液を調整した。この電解液中に10mMとなるようにMPY-3を溶解させ、+0.2V～+1.4V(対銀線)までの範囲を10mV/Sの掃引速度で電位掃引を繰り返し、電極表面上に電解重合膜(これをMPY-3被覆電極と呼ぶ)を作製した。図2に、MPY-3を含有しない電解液における、MPY-3被覆電極のCV挙動を示す。この結果から、上述した方法で電解重合した膜は、酸化還元電位の高い、優れた電気化学的活性を持つことがわかつた。

* レオ、温水器、オープン電子レンジ、食器洗い器、洗濯機、乾燥器、ゲーム機器、照明機器、玩具、ロードコンディショナ、医療機器、自動車、電気自動車、ゴルフカート、電動カート、電力貯蔵システム等の電源として使用できる。また、民生用の他、軍需用、宇宙用としても用いることができる。

【0064】以下に実施例を挙げて本発明を説明するが、本発明はこれにより何ら限定されるものではない。

【0065】

【実施例】測定には、ポテンショスタット(北斗電工社製 HABF1510m)、x-yレコーダー(GRA PHTEC社製 WX1200)を使用した。また、作電極にはグラッシーカーボン電極(BAS社製)、参照極には銀線(ニラコ社製)、対極には白金線(ニラコ社製)を用いて試験セルを作製した(図1)。また、実施例に供試された化合物の一覧を第1表に示す。

【0066】

【表1】

た。

【0068】実施例2

第1表のMPY-7で表される有機硫黄化合物を用いてサイクリックボルタンメトリー(CV)を行った。電解液には、溶媒としてPC、電解質として過塩素酸リチウムを用いて、0.1Mの過塩素酸リチウムを含有するPC溶液を調整した。この電解液中に5mMとなるようMPY-7を溶解させ、+0.2V～+1.4V(対銀線)までの範囲を10mV/Sの掃引速度で電位掃引を繰り返し、電極表面上に電解重合膜(これをMPY-7被覆電極と呼ぶ)を作製した。図4に、MPY-7を含有しない電解液における、MPY-7被覆電極のCV挙動を示す。この結果から、上述した方法で電解重合した膜は、酸化還元電位の高い、優れた電気化学的活性を持つことがわかつた。

活性を持つことがわかった。

【0069】比較例1～2

第1表に略記号で示した化合物、MPY-1およびMPY-3Hについて、実施例1と同様にこれらの化合物を2.0 mMの濃度になるよう0.1Mの過塩素酸リチウム塩を含むPC溶液に溶かし、サイクリックボルタントメト*

表2 硫黄含有ビロール誘導体の主な物性と特性

	略記号	物性*3	モノマーの耐酸化性*4	高分子化 ¹	電気化学的活性*2	溶解性*5			
						モノマー		ポリマー	
						PC	NMP	PC	NMP
実施例1	MPY-3	固体	○	◎ →+1.3V	◎ →+0.5V	○	○	○	○
実施例2	MPY-7	固体	△	◎ →+1.4V	◎ →+0.8V	△	○	△	△
比較例1	MPY-1	液体	×	○ →+1.4V	○	○	◎	△	○
比較例2	MPY-3H	液体	×	×	×	◎	◎	—	—

*1：数値は酸化電位（対銀線）を表す；◎ モノマーが残らずに高分子化する；○ 一部モノマーが残る；× 高分子化しない

*2：数値はレドックス反応電位（対銀線）を表す；◎ 可逆性が非常によい；○ 可逆性がよい；× 可逆性が悪い

*3：常温、常圧下の性状を表す

*4：○ 空気中で安定；△ 空気中で徐々に酸化される；× 空気中ですぐに酸化され変色する

*5：◎ 室温でよく溶解する；○ 加熱下に溶解する；△ 加熱しても全部は溶解しない；× 加熱してもほとんど溶解しない

【0071】電解重合法によって作製した薄膜の電気化学的レドックス応答は、比較例1～2に用いた化合物では、実施例1および2に用いたMPY-3およびMPY-7を出発物質とした場合と比べ、著しく小さかった。

【0072】実施例3（MPY-3重合膜の分光特性）

in-situ紫外・可視(UV/VIS)吸収分光法による測定には、MultiSpec-150(島津社製)を使用した。またラマン分光法による測定にはspectraMax(ISA社製)とAr-Heレーザーを使用した。赤外(IR)分光法の測定には、Bio-Rad社製の分光器を用いた。UV/VIS分光測定では、実施例1と同様の電解重合法によりMPY-3の重合膜をITO電極(透明な導電性ガラス電極基板)に形成させ、それぞれ、アセトン、飽和水酸化カリウム/メタノール溶液および二次蒸留水で洗浄し、かつ乾燥させたものを作成電極とした。0.1MのLiClO₄を含むプロピレンカーボネート電解液を含むガラスセル中で測定を行った。ポリビロール膜と同様、還元状態では短波長側の吸収、酸化状態では長波長側の吸収の増加が観察された。導電性高分子に特徴的な吸収パターンが観察された。ラマン分光測定には、上記と同様の手法により作成した作用電極を用い、バイアル中で測定を行った。電極電位を+1.1V(対銀線の電位)に印加した時、MPY-3の薄膜は、530 cm⁻¹付近にS-Sの結合に特有な吸収を示し、またC-Sに特有な吸収を示した(図3(a))。しかしながら、電極電位を+0.1

7Vに印加した時、S-Sの結合に特有な吸収は消失し、C-Sに特有な吸収のみを示した(図3(b))。またIR分光測定法では、上記と同様にして作成したMPY-3の重合膜を電極基板より削り取り、固体粉末としてKBrと混合し測定サンプルとした。モノマーで観察されるピークと比較し構造推定を使用した。それぞれの分光法の結果から、MPY-3を酸化還元することで高分子鎖の状態が変化することや、分子内または分子間でジスルフィド結合が結合・開裂することが解析できた。また、赤外分光法の結果から酸化重合による高分子鎖中にも、分子間のジスルフィド結合と考えられる吸収が得られた。図5にMPY-3重合膜の酸化還元状態における模式図を示す。

【0073】実施例4（MPY-7重合膜の分光特性）
MPY-7については、実施例3と同様の方法により電解重合膜を生成した。この電解重合膜のUV/VIS、ラマン、およびIR分光測定を行った結果、導電性高分子に特有な吸収スペクトル、またラマン分光法では、重合膜の酸化では、S-S結合に特有な吸収が観察された。

【0074】実施例5（水晶振動子電極測定法による分子ユニット当たりの移動電子数評価）

0.1Mの過塩素酸リチウムを含むPC溶液で重合したMPY-3の重合膜を水晶振動子測定法(EQCM)により測定し、電解重合膜の挙動を調べた。電解重合膜は、モノマーの非存在下で徐々に定常状態になり、最終的に1サイクルの間で60Hz程度の周波数変化を示す

ことが分かった。質量変化及び電気量をプロットした結果より、モノマーユニットあたりの電子数 (n) = 2. 1 ± 0. 1 となった。つまり、電解重合されたポリ(MPY-3)重合膜は、酸化還元により 2. 1 ± 0. 1 電子を伴うことが分かった。MPY-7についても同様に重合、測定を行った結果、 n = 2. 1 ± 0. 1 の値が得られた。

【0075】実施例6

厚さ 30 μ の MPY-3 の電解重合膜を実施例 1 と同様の手法によりニッケル薄板上に作製し、この薄膜を正極として、金属リチウム負極とポリマーゲル電解質[アクリロニトリルメチルアクリレート共重合体、エチレンカーボネートとプロピレンカーボネート溶媒 (1 : 1、重量比) に 1. 0 M の LiPF₆ 支持塩を含む・厚さ 500 μm]と組み合わせて試験セルを組み立てた(図 6)。20 °C で試験セルの繰り返し充放電を 1. 25 C (1 C : 電極活物質の全てを 1 時間で充電あるいは放電する充放電速度) で 10 回を行い、図 7 の曲線で示すような充放電特性曲線を得た。正極の放電容量 280 A·h/k g、平均放電電圧 3. 3 V、正極のエネルギー密度 920 Wh/k g の値が得られた。1 時間以内で高速充放電が可能になり、さらに繰り返し充放電もできることがわかった。

【0076】参考例1 (1-t-ブトキシカルボニル-3, 4-ジ(クロロトリフェニルホスホラン)-5, 19 g (15. 6 mmol) を THF 20 m l にさせ、これに氷水冷却下、1-t-ブトキシカルボニル-3, 4-ジ(ヒドロキシメチル)-ピロール 1. 61 g (7. 1 mmol) の THF 溶液をゆっくり滴下する。室温で 2 時間攪拌した後、溶媒の THF を減圧留去し、そこへ水と酢酸エチルを加えて分液し、酢酸エチル層を無水硫酸マグネシウムで乾燥し減圧濃縮した。カラムクロマトグラフィーで精製の後、1-t-ブトキシカルボニル-3, 4-ジ(クロロメチル)-ピロールを 1. 53 g (収率 83 %、n_D²¹ = 1. 5144) を得た。

【0077】参考例2 (5, 7-ジハイドロ-1H-トリチエピノ [5, 6-c] ピロールの製造)

7-t-ブトキシカルボニル-5, 7-ジハイドロ-1H-トリチエピノ [5, 6-c] ピロール 0. 2 g (0. 7 mmol) を 1 N-塩酸 5 m l に懸濁させ、90 °C で 3. 5 時間攪拌した。冷却後、飽和重曹水を加えて中和し酢酸エチルを加えて抽出した。酢酸エチル溶液を無水硫酸マグネシウムで乾燥し、濃縮し、カラムクロマトグラフィーで精製を行い、5, 7-ジハイドロ-1H-トリチエピノ [5, 6-c] ピロール 0. 01 g (8%、mp 154~157 °C (Dec)) を得た。

【0078】参考例3 (7-t-ブトキシカルボニル-5, 7-ジハイドロ-1H-トリチエピノ [5, 6-c] ピロールの製造)

硫化ナトリウム 9 水和物 1. 2 g (5 mmol) にエタノール 5 m l と硫黄粉末 0. 24 g (7. 5 mmol) を加え 7 時間加熱還流を行った。冷却後、この溶液に 1-t-ブトキシカルボニル-3, 4-ジ(クロロメチル)-ピロール 1 g (3. 8 mmol) の THF 溶液を氷水冷却下ゆっくり加え、室温で 12 時間、加熱還流下 3 時間反応を行った。冷却して水と酢酸エチルを加えて分液し、酢酸エチル層を無水硫酸マグネシウムで乾燥し、減圧濃縮し、カラムクロマトグラフィーで精製して、7-t-ブトキシカルボニル-5, 7-ジハイドロ-1H-トリチエピノ [5, 6-c] ピロールを 0. 52 g (収率 47%、mp 136~138 °C) を得た。

【0079】参考例4 (5, 7-ジハイドロ-1H-トリチエピノ [5, 6-c] ピロールの製造)

硫化ナトリウム 9 水和物 1. 18 g (4. 9 mmol) に水 2 m l と硫黄粉末 0. 14 g (4. 4 mmol) を加え、70 °C 以上で 4 時間攪拌した。冷却後、これに 1-t-ブトキシカルボニル-3, 4-ジ(クロロメチル)-ピロール 0. 5 g (1. 9 mmol) のエタノール溶液を室温下でゆっくり添加し、室温で 3 日間反応させた。減圧濃縮し、水と酢酸エチルを加えて分液し、酢酸エチル層を無水硫酸マグネシウムで乾燥し、減圧濃縮し、カラムクロマトグラフィーで精製して、5, 7-ジハイドロ-1H-トリチエピノ [5, 6-c] ピロールを 0. 12 g (収率 33%、mp 154~157 °C (Dec)) を得た。

【0080】

【発明の効果】以上述べたように、本発明における分子内にジスルフィド結合を有するポリピロール誘導体を用いることにより、高いエネルギー密度を有し、室温で速やかに酸化還元反応を行うことが可能となり、繰り返し充放電を行えることから、従来にない高性能のポリマー二次電池への応用が可能となった。

【図面の簡単な説明】

【図1】図1は、サイクリックボルタンメトリー測定用のセルの構成を表した図である。

【図2】実施例1におけるサイクリックボルタンメトリー測定図である。

【図3】図3 (a) は、ポリ(MPY-3)重合膜の酸化状態におけるラマンスペクトル図を表す。図3 (b) は、ポリ(MPY-3)還元状態におけるラマンスペクトル図を表す。

【図4】実施例2におけるサイクリックボルタンメトリー測定図である。

【図5】ポリ(MPY-3)重合膜の酸化還元状態を模式的に表した図である。

【図6】実施例6で用いられた充放電特性測定セルの該略図である。

【図7】実施例6における充放電特性図である。

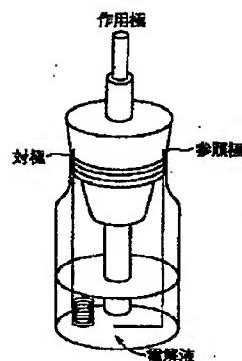
【符号の説明】

1. 測定装置
2. リチウム金属負極
3. ポリマー電解質

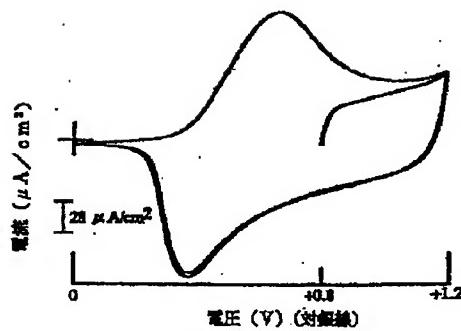
- * 4. 正極活性物質
5. ニッケル集電体

*

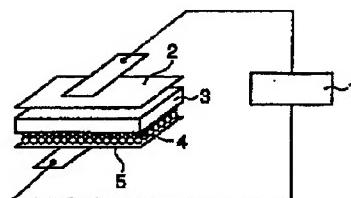
【図1】



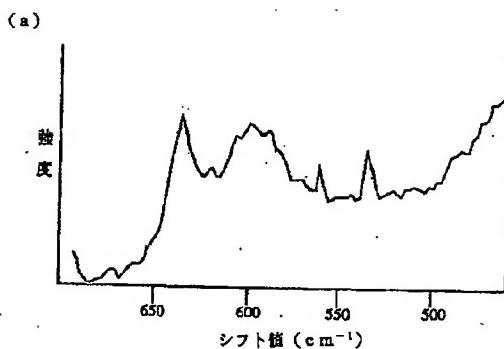
【図2】



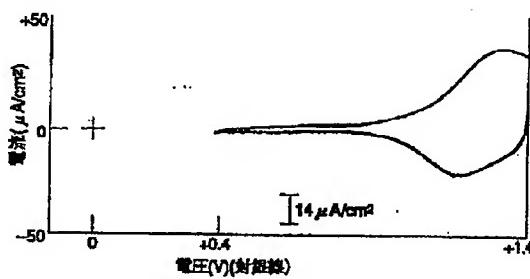
【図6】



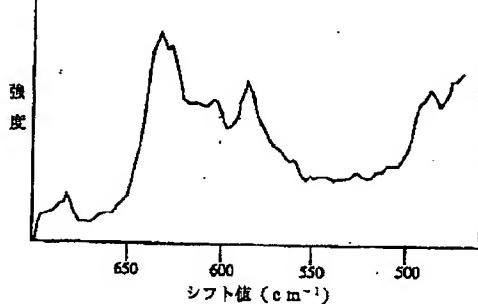
【図3】



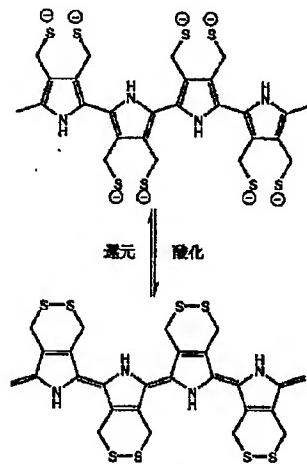
【図4】



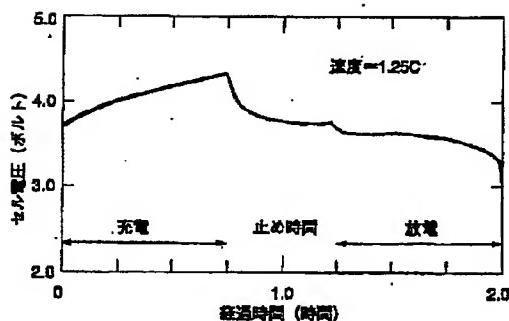
(b)



【図5】



【図7】



フロントページの続き

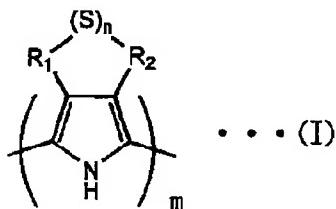
(72) 発明者 飯浜 照幸
東京都千代田区大手町2丁目2番1号 日
本曹達株式会社内

F ターム(参考) 5H029 AJ03 AJ05 AK16 AL06 AL07
AL08 AL19 AM00 AM02 AM03
AM04 AM05 AM07 AM16 DJ08
EJ04 EJ12 EJ14 HJ01 HJ02
HJ04 HJ05
5H050 AA07 AA08 BA17 CA20 DA10
DA11 DA13 DA18 EA10 EA24
EA28 HA01 HA02 HA04 HA05

Partial translation of JP A 2002-141065 entitled "Redox-active irreversible electrode and lithium secondary battery using the same"

[Claim 4] A lithium secondary battery comprising:
a positive electrode comprising a polypyrrole
derivative represented by the formula (I) wherein R₁, R₂, n,
and m are as described above; and

[Chemical formula 2]



an electrolyte containing a lithium salt.

[Claim 5] The lithium secondary battery in accordance with claim 4, wherein the positive electrode is a thin film with a thickness of 1 to 500 μm .

[0012]

Further, they have found that the above (3) can be solved by the use of the new compound invented by the solving means of the above (2) and the use of, as the current collector, a reaction-inactive current collector, i.e., a composite material comprising a thin layer of nickel, platinum, gold, or carbon formed on a surface of an aluminum thin film, and a composite material comprising a thin film of a reaction-

active copper or silver on a surface of an aluminum thin film. They have found that the above (4) can be solved by introducing a thiol or sulfide bond to a side chain of a conductive polymer. Based on the above findings, the present invention has been completed.